

Integral molded article of polyolefin resin and silicone rubber and method for its production

Patent Number: ☐ EP0276790, A3, B1
Publication date: 1988-08-03
Inventor(s): NAKASUJI KATSUYOSHI; HAMADA MITSUO; SAITO MASAYUKI; SHIMIZU KOJI
Applicant(s): TORAY SILICONE CO (JP)
Requested Patent: ☒ JP63183843 特開昭63-183843
Application Number: EP19880101017 19880125
Priority Number(s): JP19870015652 19870126
IPC Classification: B29C45/16; B32B25/20; C08J5/12
EC Classification: C08J5/12; B29C45/00B; B29C45/16H
Equivalents: CA1304206; DE3850418D; DE3850418T; JP8029577B

Abstract

Molded articles of polyolefin resin and silicone rubber which are tightly unified to form an integral article can be obtained from a grafted polyolefin resin and silicone rubber. The grafted polyolefin resin is obtained by heat-mixing in the presence of a free-radical initiator a polyolefin resin with a silicon compound having at least one aliphatically unsaturated organic group and at least one silicon-bonded hydrolyzable group. The grafted polyolefin resin is fabricated into a molded article and then a silicone rubber composition is brought into contact with its surface either directly or through a primer. A injection molding process can also be used. After the silicone rubber composition is in contact with the grafted polyolefin resin molded article, it is cured by heating or at room temperature. The resulting integral molded articles can be used in the automobile industry and in the electric/electronic industry.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-183843

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月29日

B 32 B 25/20

6122-4F

25/08

6122-4F

// C 08 F 255/00

MQC

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン樹脂とシリコンゴムの一体化成形体およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-15652

⑯ 出 願 昭62(1987)1月26日

⑰ 発 明 者	齊 藤	正 幸	千葉県市原市有秋台西1丁目6番地
⑱ 発 明 者	清 水	幸 治	千葉県市原市青葉台4丁目25番-14
⑲ 発 明 者	浜 田	光 男	千葉県木更津市大久保3丁目5番17号
⑳ 発 明 者	中 筋	勝 義	千葉県市原市有秋台西1丁目6番地
㉑ 出 願 人	トーレ・シリコン株		東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
	式会社		

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン樹脂とシリコンゴムの一体化成形体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂とシリコンゴムとが直接またはプライマーを介して一体化されていることを特徴とする成形体。

2 (A) ポリオレフィン樹脂と1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物とを遊離ラジカル発生化合物の存在下に加熱混合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、

(B) 次いで、該グラフト化されたポリオレフィン樹脂を成形加工し、ポリオレフィン樹脂成形体を造り、

(C) 次いで、該成形体の表面に直接シリコンゴム組成物を接触させるか、または該成形体の表面にプライマーを塗布した後シリコンゴム組成物を接触させ、次いで常温下または加熱条件下に該シリコンゴム組成物を硬化させることを特徴とする、1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂とシリコンゴムとが直接またはプライマーを介して一体化された成形体の製造方法。

3 (A) ポリオレフィン樹脂と1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物とを遊離ラジ

カル発生化合物の存在下に加熱重合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、

(b) 次いで、該グラフト化されたポリオレフィン樹脂を1個以上の金型から形成されるキャビティ内部に一次射出し、

(c) 次いで、該キャビティ内部にシリコーンゴム組成物を二次射出し、該シリコーンゴム組成物を25℃以上であり、前記グラフト化されたポリオレフィン樹脂の軟化温度以下の温度で硬化させることを特徴とする、1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライマーを介して一体化された成形体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

開発が望まれていた。

本発明者らは、前記課題のもとに鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムとが強固に接着し一体化した成形体およびその製造方法を提供するにある。

(問題点の解決手段とその作用)

すなわち本発明は、1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライマーを介して一体化されていることを特徴とする成形体である。

本発明の1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物において、脂肪族不飽和結合を有する有機基は、ポリオレフィン中に発生した遊離ラジカルとラジカル反応性を有する有機

本発明はポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムの一体化成形体およびその製造方法に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

従来、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムとを強固に接着させることは実質上不可能であったために、ポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムとが強固に一体化した成形体は知られていない。わずかに、コロナ放電処理とかグロー放電処理したポリエチレン樹脂成形体表面に、シリコーンゴム組成物を接触させ、硬化させる方法が知られているが、この方法で得られた成形体はポリエチレン樹脂とシリコーンゴムとの接着力が弱く、両者が強固に一体化した成形体とは云えないものであった。

一方、近年、シリコーンゴムの電気電子分野、自動車分野等への用途拡大に伴い、ポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムが強固に接着し一体化した成形体およびその製造方法の

基であり、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基が例示される。また、けい素原子結合加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基、プロピオノキシ基等のアシロキシ基；オキシム基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基等の置換されたアミノ基が例示される。加水分解性基の数は3個が好ましい。

かかるけい素化合物の具体例としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、ビニルイソプロポキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリオキシムシラン、ビニルメトキシジオキシムシラン、ビニルジメトキシオ

キシムシランが挙げられる。

本発明のポリオレフィン樹脂層は、前記のようなけい素化合物によってグラフト化されたポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリイソブチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂またはこれらの誘導体からなる樹脂の層である。かかる樹脂は、例えば、特公昭48-1711号公報、米国特許3,075,948号公報に記載されている方法に従って製造されるが、好ましくは後記する製造方法によって得られる。

本発明のシリコーンゴム層は、白金系触媒使用の付加反応硬化型シリコーンゴム、有機過酸化物触媒使用のラジカル反応硬化型シリコーンゴム、縮合反応硬化型シリコーンゴム等のいずれからなるものであってもよいが、接着性、硬化の迅速性の点から前二者が好ましい。ここで、白金系触媒使用の付加反応硬化型シリコーンゴムの代表例は、両末端ビニル基封鎖シオルガノポリシロキサン、オルガ

ノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒を主剤とするものであり、特に好ましいのは後記するシリコーンゴム組成物である。有機過酸化物触媒使用のラジカル反応型シリコーンゴムの代表例は、ビニル基含有シオルガノポリシロキサンと有機過酸化物触媒を主剤とするものである。縮合反応硬化型シリコーンゴムの代表例は、シラノール基含有シオルガノポリシロキサンと有機錫化合物、チタン酸エステル等の縮合反応触媒を主剤とするものである。

本発明においては、前記のようなポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライマーを介して一体化されている成形体であるが、ここで、プライマーは必要に応じて使用される。かかるプライマーとしては、例えばアルコキシシランと1分子中にSi-H基を少なくとも1個含有する有機けい素化合物と有機チタン化合物からなるプライマー組成物、イソプロピルジメタクリルイソ

ステアロイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、ジブチルジアクリルチタネート、ジブチルイソステアロイルメタクリルチタネート等の有機チタン酸エステルもしくはチタンカップリング剤を主剤とするプライマー組成物が好ましく使用される。

次に、本発明のポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムの一体化成形体の製造方法について説明するに、これは、

(A) ポリオレフィン樹脂と1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物とを遊離ラジカル発生化合物の存在下に加熱重合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、

(B) 次に、けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を成形加工し、ポリオレフィン樹脂成形体を造り、

(C) 次に、該成形体の表面に直接シリコーンゴム組成物を接触させるか、または該成形体の表面にプライマーを塗布した後シリコーンゴム組成物を接触させ、次いで常温下または加熱条件下に該シリコーンゴム組成物を硬化させることによって達成される。

これを説明するに、ポリオレフィン樹脂および1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物は、前記の通りである。ここで、使用する有機けい素化合物の量は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲内である。

遊離ラジカル発生化合物としては数多くのものがあるが、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ブチルパーオキサイド、ブチルパーアセテート、

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーベンゾエート等の有機過酸化物；アゾビスイソプロピロニトリル、ジメチルアゾジイソプロテート等のアゾ化合物が挙げられる。これらの中でも有機過酸化物が好ましい。

本発明においては、前記ポリオレフィン樹脂とけい素化合物とを遊離ラジカル発生化合物の存在下に加熱混合して前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造るのであるが、この加熱温度と加熱時間は、使用する遊離ラジカル発生化合物の分解温度と半減期によって異なり、通常は、130～200℃の範囲内である。遊離ラジカル発生化合物の量は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、通常は、0.01～2重量部、好ましくは0.05～0.5重量部の範囲内である。

グラフト化ポリオレフィン樹脂を製造するための装置としては、前記ポリオレフィン樹

脂とけい素化合物とを均一に加熱混合し得る装置であればよい。かかる装置としては、例えばニーダーミキサー、パンバリーミキサー、攪拌押出機がある。加熱混合する方法としては、粒状のポリオレフィン樹脂と液状のけい素化合物とを同時に装置内に入れ、ポリオレフィン樹脂表面にけい素化合物を分散させた後加熱混合する方法、ポリオレフィン樹脂を装置内に入れ、これを加熱溶解した後けい素化合物を入れ加熱混合する方法、ポリオレフィン樹脂とけい素化合物とを同時に攪拌押出機に入れポリオレフィン樹脂の溶解と同時にけい素化合物を加熱混合する方法が挙げられるが、本発明においてはいずれの方法を採用してもよい。グラフト化されたポリオレフィン樹脂を成形加工しポリオレフィン樹脂成形体造る方法としては、通常の熱可塑性樹脂の成形加工方法が適用され、特に限定されない。かかる方法としては、例えばグラフト化されたポリオレフィン樹脂をペレット化

し、これを通常使用されている熱可塑性樹脂の成形方法に従って成形体造る方法、グラフト化されたポリオレフィン樹脂を攪拌押出機内で製造し、これをそのまま成形用金型内部に押し出しもしくは射出し、成形体造る方法が挙げられる。

未加硫シリコンゴム組成物は、前記の通りであり、その形態としては常温下で液状、ペースト状、パテ状のいずれでもよいが、成形性の容易さからは、通常液状シリコンゴム組成物と言われている液状もしくはペースト状のものが好ましい。

かかる液状シリコンゴム組成物として本発明において特に好ましいのは、

- (1) 1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
- (2) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン
- (3) 白金系触媒

(1)～(3)成分の合計量100重量部に対して白金系金属として0.1～1000重量部（ただし(1)成分1分子当りのアルケニル基と(2)成分1分子当りの水素原子の合計数は少なくとも5である）

から成る液状シリコンゴム組成物である。

これを説明するに(1)成分はシリコンゴムを与えるオルガノポリシロキサンの主成分であり、(3)成分の触媒作用により(2)成分と付加反応し硬化する成分である。この(1)成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した低級アルケニル基を有することが必要であり、この低級アルケニル基が2個未満であると網状構造を形成しないため良好な硬化物が得られない。かかる低級アルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロベニル基が例示される。またかかる低級アルケニル基は分子のどこに存在してもよいが、少なくとも分

子の末端に存在することが好ましい。さらに本成分の分子構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状、環状、網目状のいずれであってもよいが、好ましくはわずかの分枝状を含むか含まない直鎖状である。本成分の分子量は特に限定はなく、粘度の低い液状から非常に高い生ゴム状まで包含し特に限定されないが、硬化物がゴム状弾性体となるには25℃の粘度が100センチポイズ以上であることが好ましい。このような~~メチルビニル~~オルガノポリシロキサンとしては、ビニルポリシロキサン、メチルビニルシロキサンとジメチルシロキサンの共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-シフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキ

サン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のメチル(3,3,3-トリフロロプロピル)ポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_4/2$ 単位からなるポリシロキサン等が例示される。本発明においては上記オルガノポリシロキサンを組合せて使用してもよい。

本発明で使用される②成分は、(1)成分の架橋剤であり、③成分の触媒作用により本成分中のケイ素原子結合水素原子が(1)成分中の低級アルケニル基と付加反応して硬化するものである。この②成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有すること

が架橋剤としての働きをするために必要である。

そして前述の(1)成分の1分子中のアルケニル基と②成分の1分子中のケイ素原子結合水素原子の合計数は少なくとも5である。5未満では實質的に網状構造を形成しないので良好な成形品が得られないので好ましくない。

本成分の分子構造については特に限定はなく、直鎖状、分枝状を含む直鎖状、環状などのいずれでもよい。本成分の分子量も特に限定はないが(1)成分との相溶性を良好にするためには25℃の粘度が1~50,000センチポイズであることが好ましい。

本成分の添加量は、本成分中のケイ素原子結合水素原子の合計量と(1)成分中の全低級アルケニル基の合計量とのモル比が(0.5:1)~(20:1)となるような量为好ましいが、これはモル比が0.5:1より小さいと良好な硬化性を得にくく、20:1より大きくなると硬化物を加熱したときに硬度が大

きくなる傾向にあるからである。尚、補強等のためアルケニル基を多量に含有するオルガノシロキサン類を別途添加する場合には、そのアルケニル基に見合うだけのケイ素原子結合水素原子を含む本成分を追加することが好ましい。

本成分の具体例を示すと、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のメチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン環状共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_4/2$ 単位からなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位および $\text{SiO}_4/2$ 単位からなる共重合体があげられる。

③成分はケイ素原子結合水素原子とアルケニル基とを付加反応させる触媒であり、具体例をあげると塩化白金酸およびこれをアルコールやケトン類に溶解させたものおよびその溶液を熱成させたもの、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒および白金を担体に保持させたものなどである。

本成分の添加量は、(1)成分と(2)成分の合計量100重量部に対して白金系金属として0.1~1000重量部とされるが、これは0.1重量部以下では架橋反応が十分進行せず、1000重量部以上では不経済であるからである。通常使用される場合には白金系金属として1~100重量部程度の添加量が好ましい。

本発明に使用される液状シリコーンゴム組成物は、流動性を調節したり、成形品の機械的強度を向上させるため充填剤を配合しても

よい。このような充填剤としては、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタンのような補強性充填剤、粉砕石英、ケイ酸土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムのような非補強性充填剤が例示され、そのままでもヘキサメチルシラザン、トリメチルクロシラン、ポリメチルシロキサンのような有機ケイ素化合物で表面処理したものでもよい。また、本発明に使用されるオルガノポリシロキサン組成物には硬化反応を抑制するための添加剤としてアセチレン系化合物、ヒドラジン類、トリアゾール類、フォスフィン類、メルカプタン類等を微量または少量添加することは、本発明の目的を損わない限り差し支えない。その他必要に応じて顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤や低モジュラス化のためにアルケニル基を1分子中に1個有するオルガノポリシロキサンなどを配合してもよい。

次に好ましい液状シリコーンゴム組成物と

して有機過酸化物によるラジカル反応硬化型の液状シリコーンゴム組成物があり、常温で液状のビニル基含有ジオルガノポリシロキサンと触媒量の有機過酸化物を主剤とし、必要に応じて無機質充填剤、例えばヒュームドシリカ、沈澱シリカや耐熱剤、顔料などを添加したものである。有機過酸化物は分解温度が+25℃~+100℃の範囲にあるものを選択することが好ましい。

また、液状シリコーンゴム組成物としては、有機錯化合物、チタン化合物等の錯合反応触媒の存在下に硬化する錯合反応硬化型の液状シリコーンゴム組成物があり、これは常温で液状の両末端に水酸基を含有するジオルガノポリシロキサンと触媒量の錯合反応触媒を主剤とし、必要に応じて無機質充填剤、例えばヒュームドシリカ、沈澱シリカ、耐熱剤、顔料等を添加配合したものである。

シリコーンゴム組成物を前記グラフト化されたポリオレフィン成形体の表面に接触させ、

常温下または加熱条件下に硬化させる方法としては、通常、熱可塑性樹脂^とシリコーンゴムからなる複合体の製造方法に使用されている方法が適用される。かかる方法としては、例えばグラフト化されたポリオレフィン樹脂成形体の表面にシリコーンゴム組成物を載せ加熱圧縮成型する方法、グラフト化ポリオレフィン樹脂成形体を成形用金型に入れ、次いで該金型内部にシリコーンゴム組成物を射出し、加熱射出成型する方法、グラフト化ポリオレフィン樹脂成形体の表面をシリコーンゴム組成物で被覆し、次いで加熱炉を通過させる方法、グラフト化ポリオレフィン樹脂成形体を低粘度の液状シリコーンゴム組成物中に浸し、次いでこれを取り出し加熱炉で加熱する方法、グラフト化ポリオレフィン樹脂成形体とグラフト化ポリオレフィン樹脂成形体との間に常温常気硬化型シリコーンゴム組成物を充填し、そのまま放置し硬化させる方法が挙げられる。ここで必要に応じて、前記のようなプライマ

ーを使用してもよい。

また、本発明のポリオレフィン樹脂とシリコンゴムの一体化成形体は、

(a) ポリオレフィン樹脂と1分子中に少なく1個の脂防族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物とを遊離ラジカル発生化合物の存在下に加熱混合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、

(b) 次に、該グラフト化されたポリオレフィン樹脂を1個以上の金型から形成されるキャビティ内部に一次射出し、

(c) 次に、該キャビティ内部にシリコンゴム組成物を二次射出し、該シリコンゴム組成物を25℃以上であり、前記グラフト化されたポリオレフィン樹脂の軟化温度以下の温度で硬化させることによって達成される。

この方法においては、二次射出するシリコ

ンゴム組成物の硬化温度が25℃以上であり一次射出するポリオレフィン樹脂の軟化温度以下であることが必要である。これは、25℃未満になると液状シリコンゴム組成物の硬化速度が低下し生産性が低下するからであり、ポリオレフィン樹脂の軟化温度を超えると寸法精度の高い複合体としての成形体が得られないからである。

また、本発明においては、シリコンゴム組成物を二次射出するに際して、そのシリコンゴム組成物の構成成分を低温度下で混合してシリコンゴム組成物をつくり、しかる後に、その組成物を二次射出することが好ましい。この混合温度は、好ましくは-60℃～+5℃の範囲内であり、より好ましくは-30℃～0℃の範囲内である。これは-60℃未満になると本発明で用いられるオルガノポリシロキサンがゲル状となる傾向を示し、射出成形出来なくなるからであり、また温度が+5℃を超えると硬化反応が進行し、射出

成形し難くなったり、寸法精度の高い複合体が得られないことがあるからである。

本発明の方法は、1複合体あたり少なくとも2回の射出工程が必要であるが、3回以上の射出工程を有してもよい。この場合、「一次射出」と「二次射出」は連続する2回の射出工程間における前後関係を意味する。

本発明の方法において用いられる金型は、上下または左右に分割可能であり、相互に密着結合したときキャビティを形成し得る同一の金型または複数の金型であり、従来周知の金型を使用してもよい。

本発明の方法においては、同一の金型のキャビティ内部にポリオレフィン樹脂を一次射出し、次いでシリコンゴム組成物を二次射出してもよいし、また、一つの金型のキャビティ内部にポリオレフィン樹脂を一次射出した後、金型を開き、そのポリオレフィン成形

品を含む金型に別の成型凹部を有する金型を密着結合せしめ、一次射出したキャビティに連続して形成されたキャビティ内部にシリコンゴム組成物を二次射出してもよい。

本発明においては、ポリオレフィン樹脂とシリコンゴム組成物との密着性をより向上させるために、プライマーを使用してもよい。プライマーを使用する場合は、ポリオレフィン樹脂を一次射出した後金型を開き、そのポリオレフィン成形品表面にプライマーを塗布もしくは吹き付け、次いでシリコンゴムを二次射出して、これを硬化させればよい。かかるプライマーとしては、チタン酸エステルを主剤とするプライマー、シランカップリング剤を主剤とするプライマーがある。

~~かかるプライマーとしては、チタン酸エステルを主剤とするプライマー、シランカップリング剤を主剤とするプライマーがある。~~

かかる本発明の方法は、公知の液状シリコンゴム用射出成形機に冷却装置を結合し、

さらに、周知のポリオレフィン樹脂成形機および金型を使用することによって容易に実施することができ、ポリオレフィン樹脂とシリコンゴムの一体化成形体を生産性よく製造し得る。

本発明のポリオレフィン樹脂とシリコンゴムの一体化成形体は、電気電子分野、自動車分野等にて使用される各種部品等として多方面の用途が見込まれている。

(実施例)

次に実施例について本発明を説明する。実施例中部とあるのは重量部に示し、粘度は25℃における値である。

実施例1

ニーダーミキサーにポリエチレン樹脂（三井石油化学御製ハイセックス1300T高密度ポリエチレン）100重量部、ビニルトリメトキシシラン（トーレ・シリコン御製SH6300）3重量部およびスクミルパーオキサイド0.1重量部を仕込み、200℃で

得た。

次いで、プライマー組成物を塗布したビニルトリメトキシシラングラフト化ポリエチレン樹脂シートを内圧する成形用金型内部に上記で得られた付加反応硬化型液状シリコンゴム組成物を注入し、80℃で5分間加熱硬化させた。これを冷却後金型から取り出したところ、得られた成形体はポリエチレン樹脂と液状シリコンゴム組成物の硬化物が強固に一体化した成形体であった。この成形体の両硬化体部分を引張り強さの測定試験機の治具にはさんで引張り強さを測定したところ、シリコンゴム部分で破断し、その境界面は無傷であった。またその破断強さは30kg/cm²であった。

実施例2

実施例1において、ポリエチレン樹脂の代わりにポリプロピレン樹脂（住友化学（製）ノーブレンY101、100%ポリプロピレン）を使用した以外は実施例1と同一の方法によ

り、30分間混合し、ビニルトリメトキシシラングラフト化ポリエチレン樹脂を得た。該樹脂を圧縮成形用金型に入れ、プレスにて厚さ4mmのシートとした後、その表面に、エチルポリシリケート（エチルシリケートの部分加水分解物）、テトラブチルチタネート、メチルハイドロジェンポリシロキサンおよびn-ヘキサンの混合物からなるプライマー組成物を塗布し20分間風乾させた。

一方、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度2000センチポイズのジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量0.25重量%）100部に比表面積200g/lの無式シリカ30部、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン（^{けい素原子結合水素原子}含有量1重量%）および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金含有量3重量%）0.1部を加えて混合し、付加反応硬化型液状シリコンゴム組成物を

り、ポリプロピレン樹脂と液状シリコンゴム組成物の硬化物が一体化した成形体を得た。この成形体の両硬化部分を引張り強さの測定試験機の治具にはさんで、引張り強さを測定したところ、シリコンゴム部分で破断し、その境界面は無傷であった。

実施例3

試験押出機にポリプロピレン樹脂〔住友化学（製）ノーブレンY101、100%ポリプロピレン〕100重量部、ビニルトリエトキシシラン3重量部およびスクミルパーオキサイド0.1重量部を入れ、200℃で混合した後、これをシート成形用口金を通して押し出し厚さ2mmのビニルトリエトキシシランにてグラフト化されたポリプロピレン樹脂シートを製造した。次いで、このシート上に脱オキシムタイプ窒素雰囲気硬化型シリコンゴム〔トーレ・シリコン御製SH780シーラント〕を塗工して室温にて7日間放置したところ、ポリプロピレン樹脂とシリコンゴム

の一体化成形体が得られた。この成形体の同硬化部分を引張強さ測定試験機の治具にはさんで引張強さを測定したところ、シリコーンゴム部分で破断し、その破断面は100%炭素破断であった。

実施例4

実施例1で得られたポリエチレン樹脂製品シート上に架橋剤として1.0%の2,4ジクロロベンゾイルパーオキサイドを添加配合したシリコーンゴムコンパウンド(ビニル基含有ツオルガノポリシロキサン生ゴム100重量部とフュームドシリカ40重量部の混合物)の厚さ4mmの未加硫成形物を密着させ、圧力20.0kg/cm²、温度105℃の条件下で20分間加圧加熱し、シリコーンゴムを硬化させたところ、ポリエチレン樹脂とシリコーンゴムが強固に接着した成形体が得られた。

実施例5

実施例3で得られたビニルトリエトキシランにてグラフト化されたポリプロピレン樹

脂シートを破断しベレット化した。該ベレットを融可塑性樹脂用射出成形機に投入し、温度170℃にて溶融した。

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度2000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.25重量%)100部に比較面積200 μ^2 /gの微細シリカ30部、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルヒドロジェンポリシロキサン^{けい素原子結合水素原子}〔 CH_3 〕₂含有量1重量%〕を加えて混合し、剪断速度10sec⁻¹で5000ポイズの粘度を有する混合物を得た(混合物A)。次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部に上記と同じ微細シリカ30部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液〔白金含有量3重量%〕0.1部を加えて混合し、上記と同様な混合物を得た(混合物B)。

この混合物Aを液状シリコーンゴム組成物用タンクに入れ、同様に混合物Bを別の液状

シリコーンゴム組成物用タンクに入れてセットした。次にこれらを予め冷媒循環装置で-5℃に冷却されたスタックミキサーに圧送ポンプを使用して送り込み、混合物Aと混合物Bを1:1の比率(重量比)で混合し、液状シリコーンゴム組成物を得た。

次に、成形凹部を有する第1下方固定金型、第1下方固定金型と同一の成形凹部を有する第2下方固定金型、一次射出材料通路およびゲートを有する第1上方移動金型、成形凹部と二次射出通路およびゲートを有する第2上方移動金型からなり、2つの上方移動金型は2つの下方固定金型に交互に密着嵌合可能であり、また第1上方移動金型は下方固定金型の成形凹部を囲繞してキャビティを部分的に形成し、第2上方移動金型は下方固定金型を嵌合して主体部成形キャビティが生ずべく構成された連続射出成形装置を用意した。

この装置を用いて、上記のポリプロピレン樹脂を70℃に設定された第1上方移動金型

および第1下方固定金型を嵌合してなる部分的に形成されたキャビティ内部に一次射出した。その条件は、射出時間10秒、固化時間40秒であった。次に第1移動金型を開き、ポリプロピレン樹脂成形品の表面にチタン酸エステルイソプロピルシアクリルイソステアロイルチタネート(味の素製プレナクト11)を主剤とするプライマーを塗布した。このプライマーを塗布したポリプロピレン樹脂成形品を含む第1下方固定金型を第2上方移動金型と嵌合せしめ、新たに、形成された主体部キャビティ内部に、上記で得られた液状シリコーンゴム組成物を射出して硬化させた。その射出条件は射出時間10秒、加熱時間30秒であり、キャビティ内部の温度は70℃であった。得られた複合体は液状シリコーンゴム組成物の硬化物とポリプロピレン樹脂が強固に一体化した成形体であった。その境界面は平坦であり、寸法精度は非常に優れ、生産性も高かった。また、同硬化体部分を引

張強さの測定試験機の治具によりはさんで、引張強さを測定したところ、シリコーンゴム部分で破断し、界面は無傷であった。また、その破断強さは30kg/cm²であった。

比較例 1

実施例1で使用したポリエチレン樹脂を圧縮成形用金型に入れ、プレスにて厚さ4mmのシートとした後、実施例1と同一の方法によりプライマー組成物を塗布し、その上に実施例1で使用した付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を注入し、80℃で5分間加熱硬化させた。これを冷却後金型から取り出したところ、ポリエチレン樹脂と液状シリコーンゴム組成物の硬化物が接着しておらず、一体化成形体が得られなかった。

比較例 2

ニーダーミキサーに実施例2で使用したポリプロピレン樹脂100重量部と実施例1で使用したビニルトリメトキシシラン3重量部を仕込み、200℃で30分間混合し、ビニ

あった。

〔発明の効果〕

本発明のポリオレフィン樹脂とシリコーンゴムの一体化成形体は1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライマーを介して一体化されているので、各層間の接着性およびその耐久性が優れているという特徴がある。

本発明の1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライマーを介して一体化された成形体の製造方法は、

(A) ポリオレフィン樹脂と脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素

ルトリメトキシシラン混合ポリプロピレン樹脂を得た。この樹脂を圧縮成形用金型に入れ、プレスにて厚さ4mmのシートとした後、実施例1と同一の方法によりプライマーを塗布し、その上に実施例2で使用した付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を流し込み、80℃で5分間加熱硬化させた。これを冷却後金型から取り出したところ、ポリプロピレン樹脂と液状シリコーンゴム組成物の硬化物が接着しておらず、一体化成形体として得られなかった。

比較例 3

比較例2で得られたポリプロピレン樹脂シート表面に実施例3で使用した重塩基型硬化型シリコーンゴム組成物を塗工して室温にて7日間放置し硬化させた。得られた成形体の同硬化部分を引張強さ測定試験機の治具にはさんで引張強さを測定したところ、ポリプロピレン樹脂とシリコーンゴムとは容易にはく離し、そのはく離面は100%界面はく離で

原子結合加水分解性基を有するけい素化合物とを遊離ラジカル発生母化合物の存在下に加熱混合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、
(B) 次に該グラフト化されたポリオレフィン樹脂を成形加工し、ポリオレフィン樹脂成形体を造り、次いで、該成形体の表面に直接またはシリコーンゴム組成物を接触させるか、または該成形体の表面にプライマーを塗布し液状シリコーンゴム組成物を接触させ、次いで常温下または加熱条件下に該シリコーンゴム組成物を硬化させているので、各層間が相互によく接着した一体化成形体を確実かつ簡易に再現性よく製造できるという特徴がある。

また、本発明の1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個の加水分解性基を有するけい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂層とシリコーンゴム層とが直接またはプライ

マーを介して一体化された成形体の製造方法は、

①ポリオレフィン樹脂と1分子中に少なくとも1個の脂肪族不飽和結合を有する有機基と少なくとも1個のけい素原子結合加水分解性を有するけい素化合物とを遊離ラジカル発生化合物の存在下に加熱混合し、前記けい素化合物にてグラフト化されたポリオレフィン樹脂を造り、②次いで、該グラフト化されたポリオレフィン樹脂を1個以上の金型から形成されるキャビティ内部に一時射出し、③次いで、該キャビティ内部にシリコーンゴム組成物を二次射出し、該シリコーンゴム組成物を25℃以上であり、前記グラフト化されたポリオレフィン樹脂の軟化温度以下の温度で硬化させているので、各樹脂が相互によく接着した一体化成形体を生産性よく製造できるという特徴がある。

特許出願人

トーレ・シリコーン株式会社

